

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-17231

(24)(44)公告日 平成6年(1994)3月9日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 G 23/00 30/00		Z		
C 0 8 K 9/02	K C N	A 7242-4 J		
H 0 1 B 1/08		7244-5 G		

発明の数3(全 7 頁)

(21)出願番号 特願昭62-281515

(22)出願日 昭和62年(1987)11月7日

(65)公開番号 特開昭63-233016

(43)公開日 昭和63年(1988)9月28日

(31)優先権主張番号 特願昭61-268084

(32)優先日 昭61(1986)11月11日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 999999999

石原産業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番15号

(72)発明者 坂本 正志

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市工場内

(72)発明者 奥田 晴夫

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市工場内

(72)発明者 高橋 英雄

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市工場内

(72)発明者 山田 英司

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市工場内

審査官 石井 良夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 針状導電性酸化チタン及びその製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】不純物としてのリン化合物がP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算量で1重量%以下及び原子価3以下の金属の化合物が酸化物換算量で0.2重量%以下であり、長さが1～10μm、軸比が3以上である高品位針状酸化チタンの表面に酸化錫及び酸化アンチモンから成る導電層を有することを特徴とする針状導電性酸化チタン。

【請求項2】長さが1～10μm、軸比が3以上である針状酸化チタンを酸及びまたはアルカリで処理して、不純物としてのリン化合物がP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算量で1重量%以下及び原子価3以下の金属の化合物が酸化物換算量で0.2重量%以下である高品位針状酸化チタンとし、この高品位針状酸化チタンの水性懸濁液に塩化錫及び塩化アンチモン溶液を加えて塩化錫及び塩化アンチモンを分解させて該酸化チタンの表面に酸化錫と酸化アンチモンの水和物

2

から成る被覆層を形成させ、次に被覆された酸化チタンを分別、焼成することを特徴とする針状導電性酸化チタンの製造方法。

【請求項3】不純物としてのリン化合物がP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算量で1重量%以下及び原子価3以下の金属の化合物が酸化物換算量で0.2重量%以下であり、長さが1～10μm、軸比が3以上である高品位針状酸化チタンの表面に酸化錫及び酸化アンチモンから成る導電層を有する針状導電性酸化チタンを、樹脂100重量部に対して、10～300重量部配合して成ることを特徴とする導電性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、その表面に酸化錫及び酸化アンチモンから成る導電層を有する針状導電性酸化チタン及びその製造方

法に関する。針状導電性酸化チタンは、プラスチック、ゴム、繊維などの導電性付与剤或は帯電防止剤として、更には電子写真複写紙、静電記録紙などの記録材料の支持体用導電性付与剤として有用なものである。

〔従来の技術〕

導電性付与剤としては、アンチモンを固溶した酸化錫粉末、二酸化チタン粉末の表面に酸化錫或は酸化錫と酸化アンチモンから成る導電層を被覆した導電性粉末などが知られており、最近では表面に酸化第2スズで覆われた繊維状チタン酸カリウムを主成分とする白色導電性物質が特公昭61-26933号で提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

導電性付与剤は、その形状が球状であるより針状（繊維状も含む）或は棒状である方が、またそれ自身の粉体抵抗値が小さい程すなわち導電性が高い程樹脂、ゴムなどの媒体への配合割合を小さくしても所望の導電性の樹脂製品、ゴム製品が得られる。これまで市販されているアンチモン固溶酸化錫粉末、二酸化チタンの表面に酸化錫及び酸化アンチモンから成る導電層を有する導電性粉末などは、それ自体の粉体抵抗は1~10Ωcmと、非常に優れた導電性を示すものであるが、球状粉末であるために、このものを樹脂、ゴムなどの媒体に配合して所定の導電性を付与するためには、媒体に対して50%以上の量の粉末を配合する必要がある。このために導電性樹脂、導電性ゴムなどの製品の強度低下を来し、また経済的でないといった問題をかかえている。

このような問題を解決するために、例えば繊維状チタン酸カリウムの表面に酸化錫の導電層を被覆した白色導電性物質が最近提案されている。このものは形状の点では問題ないものの、粉体抵抗値が高く、かつ強度の点でも満足できないものであり、導電層を酸化錫と酸化アンチモンの組成に変えても含まれるカリウム成分の影響で粉体抵抗値が、せいぜい50~100Ωcm程度のものしか得られないという問題がある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は、針状導電性物質の導電性付与剤としての優秀性に着目して針状酸化チタンを基体物質とし、その表面に導電層を被覆することを検討した。その結果、

（イ）従来法で得られる既知の針状酸化チタンは、その製造原料に由来するアルカリ金属、アルカリ土類金属、リン化合物などの不純物を必然的に含有しており、これらは、水浸出などの手段では除去されないこと、（ロ）これらの不純物が特定量以上残存しているものに導電層を被覆しようとしても酸化チタン表面への被覆層の形成が困難であったり、また導電層を形成できても良好な導電性が得られないこと及び、（ハ）これらの不純物は酸処理及びまたはアルカリ処理で除去可能なことなどの知見を得て本発明を完成したものである。

すなわち、本願の第1の発明は、不純物含有量3重量%以下の高品位酸化チタンの表面に酸化錫及び酸化アンチ

モンから成る導電層を有することを特徴とする針状導電性酸化チタンであり、第2の発明は、針状酸化チタンを酸及び又はアルカリで処理して不純物含有量が3重量%以下の高品位酸化チタンとした後、その表面に酸化錫及び酸化アンチモンの水和物から成る被覆層を形成させ、分別、焼成することを特徴とする針状導電性酸化チタンを製造する方法である。

本発明において、針状酸化チタンとは針状のものの他繊維状、柱状、棒状、その他類似形状のものも包含する。

10 本発明の針状導電性酸化チタンは、長さ1~10μm、長さ対直径の比（軸比）が3以上好ましくは10以上の高品位酸化チタンを基体物質とし、その表面に酸化錫及び酸化アンチモンから成る導電層を有するものである。基体物質である針状酸化チタンは、無水物換算で不純物含有量が3重量%以下の、すなわちTiO<sub>2</sub>純度97%以上望ましくは98%以上の高品位のものであり、特に不純物としてのリン化合物含有量がP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算量で1重量%以下望ましくは0.5重量%以下であり、かつナトリウム、カリウム、亜鉛、アルミニウムなどの原子価3以下の金属の化合物の含有量が酸化物換算量で0.2重量%以下望ましくは0.1重量%以下であることが重要である。リン化合物含有量が前記範囲より多すぎると、基体物質表面の導電層は不連続な被膜となり好ましくない。また原子価3以下の金属の化合物含有量が前記範囲より多すぎると、連続した均一な導電層の被膜が形成されるものの、所望の導電性の針状導電性酸化チタンが得られ難くなる。基体物質表面に形成される導電層は、酸化錫の中にアンチモンが固溶した構造をとり、実質的には酸化錫と酸化アンチモンから成る。導電層中の酸化錫の量は、基体物質に対しSnO<sub>2</sub>として1~50重量%望ましくは5~30重量%である。この範囲より少なすぎると連続した導電層の形成が困難となり、所望の導電性が得られない。また、多すぎても量の増加に応じた導電性向上が期待できないので経済的でない。導電層中の酸化アンチモンの量は、酸化錫(SnO<sub>2</sub>)に対し、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として5~30重量%望ましくは10~25重量%である。この範囲より少なすぎると所望の導電性が得られ難くなり、また多すぎても導電性が低下したり、酸化アンチモンによる着色が強くなったりするので望ましくない。

40 本発明の針状導電性酸化チタンは、従来の球状の導電性粉末に比べて、樹脂バインダーに対しより少ない配合量で高い導電性が得られるので、経済的に有利なものである。また、このように少ない配合量でよいことから、バインダーの強度低下を起こすことなく、所望の導電性プラスチック、導電性塗料とすることができる。更に、高濃度の導電性塗料としたときは、薄い塗膜にしても所望の導電性が得られる。特に、本発明の導電性酸化チタンは、その表面に酸化錫と酸化アンチモンから成る導電層を有する繊維状チタン酸カリウムに比べて強度が高いため、樹脂媒体に配合、分散させる際の負荷によっても折

れ難い。従って、本来の針状性を保持し、導電層の剥離が発生しないので導電性低下の少ない安定した導電性をもつプラスチック、塗料、繊維などが得られる。尚、針状導電性酸化チタンの配合量は、顔料濃度で表して5～70重量%、望ましくは20～70重量%（樹脂100重量部に対して該針状導電性酸化チタンの配合量は25～233重量部である）が適当である。前記の樹脂としては、その目的、用途などに応じて選択され、特に限定されるものでなく種々の公知のものを使用し得るが、プラスチック組成物用としては、例えば、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、変成ポリフェニレンオキサイド、変成ポリフェニレンエーテルなどの汎用エンジニアリング・プラスチック、ポリエーテルサルフォン、ポリサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、ポリアミドビスマレイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、フッ素樹脂などの特殊エンジニアリング・プラスチック、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂などの熱可塑性汎用樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂などの熱硬化性樹脂を挙げることができ、また、塗料組成物用としては、例えばアルキッド系、アクリル系、ビニル系、エポキシ系、ウレタン系、ポリエステル系等の油性系樹脂、アクリル系エマルジョン酢酸ビニル系エマルジョン等のエマルジョン系樹脂、水溶性アルキッド系、水溶性アクリル系等の水溶性系樹脂などを挙げることができる。

このように、本発明の導電性酸化チタンは、針状であり、しかもその強度にも優れているために、樹脂媒体に適量配合して導電性を付与するだけでなく、成型物、塗膜などの強度をも向上させ得ることから導電性の強化プラスチック、導電性繊維、導電性塗料としたり、更に該塗料を紙などの絶縁性基体に塗布することにより、該基体上に軽くて密着性に優れた導電性塗膜を形成させて静電記録紙、電子写真複写紙、静電防止塗膜などとして行うことができる。

本発明の針状導電性酸化チタンの製造方法においては、まず長さ1～10 $\mu$ m、軸比3以上好ましくは10以上の針状酸化チタンを酸及びまたはアルカリで処理して、不純物含有量を3重量%以下とする。特に、リン化合物含有量を $P_2O_5$ として1重量%以下望ましくは0.5重量%以下に、原子価3以下の金属の化合物含有量を酸化物として0.2重量%以下望ましくは0.1重量%以下に調整する。針状酸化チタンは、例えば特公昭47-44974号に記載されているように、ルチル $TiO_2$ と塩化ナトリウムのようなアルカリ金属塩及びオキシリン化合物とを混合し、次に725～1000℃で焼成して得られたり、また特公昭45-18370号に記載されているように $TiO_2$ 源、亜鉛化合物、アルカリ金属化合物及び磷酸

化合物を混合して焼成して得られる。このようにして得られる針状酸化チタンは普通、焼成の後水浸出などの手段で可溶性塩が除去されるが、完全な除去は困難であり、例えば特公昭47-44974号の方法で得られる針状酸化チタンの場合、アルカリ金属を酸化物として3～4重量%、リン化合物を $P_2O_5$ として4～6重量%含有しているのが普通である。本発明においては、このような不純物含有の針状酸化チタンを酸及びまたはアルカリで処理してリン化合物及び原子価3以下の金属の化合物を上記範囲の量にまで除去して $TiO_2$ 純度を97%以上にする。なお、針状酸化チタンが長いものと短いものの混合物として得られる場合は、分級処理などを施して長いものを選別して使用するの望ましい。使用する酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、弗酸などの無機酸が適当であり、普通これらの酸の1～50%水溶液を用いる。アルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの10～50%水溶液を用いる。酸処理或はアルカリ処理は、針状酸化チタンを前記酸溶液或はアルカリ溶液に投入し、1～3時間攪拌すればよく、必要に応じて50～90℃に加熱しながら攪拌してもよい。酸或はアルカリのそれぞれ単独処理で所望の品位の酸化チタンが得られるが、望ましくは酸処理とアルカリ処理とを組み合わせる方が高品位の酸化チタンが得られ易い。

本発明においては、次に、以上のように処理して得られた高品位の針状酸化チタンを水性懸濁液とし、この中に塩化錫及び塩化アンチモン溶液を加えて塩化錫及び塩化アンチモンを分解させて該酸化チタンの表面に酸化錫と酸化アンチモンの水和物から成る被覆層を形成させる。塩化錫及び塩化アンチモンの塩酸水溶液を用いる場合は、添加後アルカリ水溶液を加えて中和することにより、酸化錫と酸化アンチモンの水和物から成る被覆層が形成されるが、望ましくは該懸濁液のpHを2～6に保持するように、該塩酸水溶液と同時にアルカリ水溶液を加えて中和し、分解して酸化錫と酸化アンチモンの水和物からなる被覆層を形成させる。塩化錫及び塩化アンチモンのアルコール溶液或はアセトン溶液を用いる場合は、該懸濁液を予め40℃以上望ましくは70～90℃に加熱しておき、この中に該アルコール溶液或はアセトン溶液を加えて加熱加水分解させることにより酸化錫と酸化アンチモンの水和物から成る被覆層を形成させる。該懸濁液中の針状酸化チタンの濃度は50～300g/l望ましくは100～200g/lが適当である。塩化錫及び塩化アンチモン溶液中の塩化錫の濃度は、針状酸化チタンに対し酸化錫を $SnO_2$ として1～50重量%望ましくは5～30重量%の割合で被覆するのに必要な量であり、塩化アンチモンの濃度は、 $SnO_2$ に対し酸化アンチモンを $Sb_2O_3$ として5～30重量%望ましくは10～25重量%の割合で被覆するのに必要な量である。中和剤として使用するアルカリ水溶液のアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸

カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩やアンモニアなどを使用すればよい。

酸化錫及び酸化アンチモンの水和物で被覆された針状酸化チタンを分別、洗浄した後必要に応じて乾燥し、その後400～800℃望ましくは500～700℃の温度で焼成して酸化錫及び酸化アンチモンの水和物を酸化錫及び酸化アンチモンからなる導電層とした後、通常の粉碎処理を施して針状導電性酸化チタンとする。焼成時間は焼成温度によって異なるが、普通30分～10時間望ましくは1～3時間が適当である。

〔実施例〕

（針状酸化チタンの製造）

特公昭47-44974号明細書に記載の方法に従って針状酸化チタンを製造した。すなわち微粒子含水二酸化チタンを $\text{TiO}_2$ として4重量部、塩化ナトリウム4重量部及びリン酸水素ナトリウム( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )1重量部を均一に混合してルツボに入れ、電気炉にて825℃で3時間焼成した。その後焼成物を水中に投入して1時間煮沸した後濾過、洗浄して可溶性塩類を除去した。このようにして得られた針状酸化チタンは長さ3～5 $\mu\text{m}$ 、直径0.05～0.07 $\mu\text{m}$ のものであり、このものの成分を分析した結果不純物としてナトリウム分を $\text{Na}_2\text{O}$ として3.8重量%、リン分を $\text{P}_2\text{O}_5$ として4.4重量%含み、 $\text{TiO}_2$ 純度は91.0重量%であった。

なお、微粒子含水二酸化チタンは、 $\text{TiO}_2$ として200g/lの濃度の四塩化チタン水溶液を30℃に保持しながら水酸化ナトリウム水溶液で中和してコロイド状の非晶質水酸化チタンを析出させ、このコロイド状水酸化チタンを70℃で5時間熟成しその後120℃で乾燥して得られたルチル形の微少チタニアである。

（棒状酸化チタンの製造）

特公昭45-18370号明細書に記載の方法に従って棒状酸化チタンを製造した。すなわち微粒子含水二酸化チタンに対し、その含有チタン分の $\text{TiO}_2$ 換算量基準で亜鉛化合物、アルカリ金属化合物及びリン酸化合物を夫々 $\text{ZnO}$ として1.2重量%、 $\text{K}_2\text{O}$ として0.55重量%及び $\text{P}_2\text{O}_5$ として0.5重量%添加したのち、このものを900℃で1時間焼成した。その後焼成物を水中に投入して1時間煮沸した後濾過、洗浄して可溶性塩類を除去した。このようにして得られた棒状酸化チタンは長さ2～3 $\mu\text{m}$ 、直径0.2～0.3 $\mu\text{m}$ のものであり、このものの成分を分析した結果不純物として亜鉛分を $\text{ZnO}$ として1.1重量%、カリウム分を $\text{K}_2\text{O}$ として0.35重量%、リン分を $\text{P}_2\text{O}_5$ として0.45重量%含み、 $\text{TiO}_2$ 純度は95.7重量%であった。

なお、微粒子含水二酸化チタンは次のように製造したものである。すなわち、硫酸チタン溶液を通常の方法で加水分解し、得られた二酸化チタン水和物を濾過し、これを水で洗浄したものに濃アンモニア水を添加して含有硫酸分を中和してpHを7とした。この水和物を濾過し、水で洗浄して水和物中の $\text{H}_2\text{SO}_4$ 含有量を0.5重量%以下とし

た。次いで前記の脱硫酸水和物に濃塩酸を添加してpHを2に調整して解膠させて微小チタニアゾルを得た。

実施例1

前記の方法で得られた針状酸化チタンを次のようにアルカリ処理をした。

（アルカリ処理）

針状酸化チタンを水中に投入して水懸濁液とし、この中に水酸化ナトリウム水溶液(200g/l)を添加して系のpHを13.0に調整した。その後90℃に加熱して2時間攪拌し、次に塩酸水溶液(100g/l)を添加して系のpHを7.0に調整した後濾過し、濾液の比抵抗が50 $\mu\text{S}$ になるまで洗浄した。引き続き次のような酸処理をした。

（酸処理）

得られた濾過ケーキを再び水中に投入して水懸濁液とした後塩酸水溶液(100g/l)を添加して系のpHを1.0に調整し、90℃に加熱して2時間攪拌後濾過し、濾液の比抵抗が50 $\mu\text{S}$ になるまで洗浄した。

以上のようにして処理された針状酸化チタンの成分を分析した結果ナトリウム分は $\text{Na}_2\text{O}$ として0.01重量%、リン分は $\text{P}_2\text{O}_5$ として0.29重量%であり、 $\text{TiO}_2$ 純度は98.5重量%であった。

次に、上記の高品位の針状酸化チタンを水に投入して濃度100g/lの水懸濁液とし、70℃に加熱した後この中に塩化スズ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )46.5g及び塩化アンチモン( $\text{SbCl}_3$ )6.7gを6N-塩酸水溶液300mlに溶解した溶液と10%の水酸化ナトリウム水溶液とを該懸濁液のpHを2～3に維持するように60分間にわたって並行添加して針状酸化チタンの表面に酸化錫及び酸化アンチモンの水和物から成る被覆層を形成させた。その後濾過し、濾液の比抵抗が50 $\mu\text{S}$ になるまで洗浄した後120℃で一昼夜乾燥して電気炉にて600℃で1時間焼成して $\text{SnO}_2$ として16重量%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ として3.5重量%から成る導電層で被覆された針状導電性酸化チタンを得た。

比較例

実施例1において、アルカリ処理及び酸処理をしないこと以外は同様に処理した。得られた針状の導電性酸化チタンを電子顕微鏡写真で観察したところ基体物質の針状酸化チタンのまわりに遊離物が多数認められ、連続した被膜が得られていなかった。

試験例1

前記実施例1及び比較例で得られた針状導電性酸化チタン更に参考例Aとしての酸化錫及び酸化アンチモンから成る導電層で被覆されたチタン酸カリウム繊維市販品（大塚化学製WK-100S）並びに参考例Bとしての酸化錫及び酸化アンチモンから成る導電層で被覆された球状酸化チタン粉末市販品（三菱金属製W-1）についてその粉体抵抗( $\Omega\text{cm}$ )を次の方法で測定し、第1表の結果を得た。

（粉体抵抗の測定）

試料粉末を100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で成型して円柱状圧粉体（直径18mm、厚さ3mm）とし、その直流抵抗を測定\*

\*し下記の式から粉体抵抗を算出した。

$$\text{粉体抵抗}(\Omega \text{ cm}) = \text{測定値} \times \frac{\text{断面積}}{\text{厚み}}$$

第 1 表

		粉体抵抗(Ω cm)
実施例 1		10
比較例		5.9×10 <sup>4</sup>
参考例A	導電性チタン酸カリウム繊維市販品	330
B	導電性球状酸化チタン粉末市販品	2

#### 試験例 2

実施例 1、比較例及び参考例の各種の導電性物質を次記組成の塩化ビニル樹脂組成物に対し第 2 表に記載の割合で配合した後 2 本ロールを用い 160℃で 7 分間混練した。その後ロールからシートを取り出し、これを 100 kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて縦 10cm、横 10cm、厚さ 0.1cm のシートに成形した。デジタルオームメーター（R-5 ※

※06型、川口電気製作所製）でこのシートの電気抵抗を測定し、下記の式から体積抵抗率及び表面抵抗率を算出して第 2 表及び第 3 表の結果を得た。

（樹脂組成物の組成）

10 塩化ビニル樹脂（ゼオン EP103、日本ゼオン社製）

3000g

可塑剤（D. O. P.） 90g

安定剤（ラウレート系有機錫、KS-20、共同薬品社製）30g

安定剤（マレエート系有機錫、M-101D、東京ファインケミカル社製）

90g

ステアリン酸カドミウム 15g

$$\text{体積抵抗率}(\Omega \text{ cm}) = \text{測定値} \times \frac{10(\text{電極定数})}{\text{厚さ}(\text{cm})}$$

$$\text{表面抵抗率}(\Omega / \square) = \text{測定値} \times 50(\text{電極定数})$$

第 2 表（体積抵抗率）

樹脂組成物 (重量部)	導電性物質 (重量部)	実施例 1 (Ω cm)	比較例 (Ω cm)	参考例 A (Ω cm)	参考例 B (Ω cm)
100	75	1.3×10 <sup>10</sup>	1.3×10 <sup>15</sup>	6.3×10 <sup>13</sup>	3.4×10 <sup>13</sup>
〃	100	8.9×10 <sup>8</sup>	—	—	2.5×10 <sup>13</sup>
〃	125	1.9×10 <sup>7</sup>	9.8×10 <sup>13</sup>	1.7×10 <sup>10</sup>	7.9×10 <sup>9</sup>
〃	150	1.0×10 <sup>7</sup>	—	—	1.1×10 <sup>9</sup>

第 3 表（表面抵抗率）

樹脂組成物 (重量部)	導電性物質 (重量部)	実施例 1 (Ω / □)	比較例 (Ω / □)	参考例 A (Ω / □)	参考例 B (Ω / □)
100	75	2.3×10 <sup>9</sup>	1.5×10 <sup>15</sup>	3.8×10 <sup>14</sup>	2.8×10 <sup>14</sup>
〃	100	7.5×10 <sup>8</sup>	—	—	1.3×10 <sup>10</sup>
〃	125	4.8×10 <sup>7</sup>	6.5×10 <sup>13</sup>	5.3×10 <sup>9</sup>	5.6×10 <sup>9</sup>
〃	150	7.5×10 <sup>6</sup>	—	—	5.5×10 <sup>8</sup>

#### 試験例 3

実施例 1 及び参考例 B の導電性物質の各 12g をヘキサメタリン酸ナトリウムを 0.5 重量% 含有する脱イオン水 12g 及びガラスビーズ 26g と混合した後ペイントシェーカー（Red devil 社 #5110）に入れて 30 分間振とうしてそれぞれのミルベースを調製した。

次に、各ミルベースにそれぞれの顔料濃度が第 4 表のものになるようにポリビニルアルコール（10 重量% 水溶液）を所定量加え、攪拌、混合して塗料を調製した。この塗料をアート紙（10cm×10cm）に乾燥膜厚が 6 μm となるように塗布し、1 時間放置後 80℃で 1 時間乾燥して試験紙を作成した。試験例 2 と同様の方法でこの

11

試験紙の電気抵抗を測定し、同様に表面抵抗率を算出して第4表の結果を得た。

第 4 表

導電性物質	表面抵抗率( $\Omega/\square$ )		
	顔料濃度 30重量%	50重量%	70重量%
実施例1	$1.4 \times 10^6$	$1.8 \times 10^5$	$4.1 \times 10^4$
参考例B	$1.9 \times 10^{15}$	$5.5 \times 10^7$	$2.5 \times 10^5$

## 試験例4

実施例1及び参考例Bの導電性物質の各20gをアクリル樹脂(アクリディックA-165-45、固形分45重量%、大日本インキ化学工業製)30.6g、トルエン-ブタノール混合溶液(混合重量比1:1)16.4g及びガラスビーズ50gと混合した後ペイントシェーカー(Red devil社、#5110)に入れて30分間振とうしてそれぞれのミルベースを調製した。

次に、各ミルベースにそれぞれの顔料濃度が第5表のものになるように上記アクリル樹脂及び上記トルエン-ブタノール混合溶液をそれぞれ所定量加え、攪拌、混合して塗料を調製した。この塗料をアート紙に乾燥膜厚が20 $\mu$ mとなるように塗布し、40時間自然乾燥して試験紙を作成した。試験例2と同様の方法で電気抵抗を測定し、同様に表面抵抗率を算出して第5表の結果を得た。

第 5 表

導電性物質	表面抵抗率( $\Omega/\square$ )			
	顔料濃度 20重量%	30重量%	40重量%	50重量%
実施例1	$1.4 \times 10^5$	$5.5 \times 10^5$	$1.5 \times 10^5$	$6.0 \times 10^4$
参考例B	$9.4 \times 10^{13}$	$9.4 \times 10^{13}$	$6.5 \times 10^7$	$7.0 \times 10^5$

## 試験例5

実施例1及び参考例Bの導電性物質の各57.6gをオイルフリーアルキド樹脂(ベッコライト46-118、固形分60重量%、大日本インキ化学工業製)24g、ソルベッソ#100(芳香族系溶剤)とセロソルブアセテートの混合溶液(混合重量比2:1)24g及びガラスビーズ100gと混合した後ペイントシェーカーに入れて20分間振とうしてそれぞれのミルベースを調製した。次に、各ミルベースにそれぞれの顔料濃度が第6表のものになるようにオイルフリーアルキド樹脂(スーパーベッカミンJ-820、固形分60重量%、大日本インキ化学工業製)、オイルフリーアルキド樹脂(スーパーベッカミンL-105、固形分60重量%)、ソルベッソ#100とセロソルブアセテートとn-ブタノールの混合溶液(混合重量比1:1:1)をそれぞれ所定量加

12

え、攪拌、混合して塗料を調製した。この塗料をブリキ板に乾燥膜厚が20 $\mu$ mとなるように塗布し、1時間放置後220℃で10分間焼付けして試験板を作成した。試験例2と同様の方法で電気抵抗を測定し、同様に表面抵抗率を算出して第6表の結果を得た。

第 6 表

導電性物質	表面抵抗率( $\Omega/\square$ )		
	顔料濃度 20重量%	30重量%	40重量%
実施例1	$1.1 \times 10^{13}$	$8.1 \times 10^7$	$1.2 \times 10^5$
参考例B	$3.8 \times 10^{15}$	$3.8 \times 10^{15}$	$3.8 \times 10^{15}$

10

## 試験例6

実施例1及び参考例Bの導電性物質をそれぞれ次記組成のポリプロピレン樹脂組成物に対し第7表に記載の割合で配合した後2本ロールを用い180℃で15分間混練した。その後ロールからシートを取り出し、これを100kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて縦10cm、横10cm、厚さ0.1cmのシートに成形した。このシートの電気抵抗を試験例2と同様に測定し、同様に体積抵抗率を算出して第7表の結果を得た。

第 7 表

配合割合(重量部)		体積抵抗率( $\Omega$ cm)	
樹脂組成物	導電性物質	実施例1	参考例B
100	75	$1.0 \times 10^7$	$1.0 \times 10^{15}$
100	100	$5.8 \times 10^5$	$6.0 \times 10^{10}$

## 30 実施例2

前記の方法で得られた棒状酸化チタンを攪拌下に3%の弗酸水溶液で1時間処理した後濾過し、濾液の比抵抗が50 $\mu$ Sになるまで洗浄した。このようにして処理された棒状酸化チタンの成分を分析した結果亜鉛分はZn0として0.02重量%、カリウム分はK<sub>2</sub>Oとして0.01重量%、リン分はP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として0.25重量%であり、TiO<sub>2</sub>純度は98.3重量%であった。

次に、上記の高品位棒状酸化チタンの表面を実施例1と同様にしてSnO<sub>2</sub>として16.0重量%、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として3.5重量%から成る導電層で被覆して棒状導電性酸化チタンを得た。

この棒状導電性酸化チタンについて試験例1の方法に従って粉体抵抗を測定したところ14.5 $\Omega$ cmであった。また、試験例2の方法に従って体積抵抗率及び表面抵抗率を測定したところ第4表に示す結果が得られた。

50

第 4 表

樹脂組成物 (重量部)	導電性物質 (重量部)	体積抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )	表面抵抗率 ( $\Omega/\square$ )
100	75	$2.5 \times 10^{12}$	$1.4 \times 10^{12}$
〃	100	$5.6 \times 10^{10}$	$2.2 \times 10^{10}$
〃	125	$1.6 \times 10^9$	$9.5 \times 10^8$
〃	150	$1.6 \times 10^8$	$5.9 \times 10^7$

〔発明の効果〕

本発明は、従来法で製造される針状酸化チタンを予め酸 10

14

及びまたはアルカリで処理して、該酸化チタンの不純物を除去し、高品位の酸化チタンとすることにより、その表面に被覆される酸化錫及び酸化アンチモンから成る導電層を連続した被膜として形成することができる。しかも、このようにして得られる本発明の針状導電性酸化チタンは、酸化錫及び酸化アンチモンの導電層を被覆したチタン酸カリウム繊維よりも粉体抵抗が著しく小さく、また樹脂組成物に配合しても非常に優れた導電性を付与するものである。

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭58-209002 (J P, A)  
特開 昭56-120519 (J P, A)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-233016

(43)Date of publication of application : 28.09.1988

(51)Int.Cl.

C01G 23/00  
C01G 30/00  
C08K 9/02  
C08K 9/02  
H01B 1/08

(21)Application number : 62-281515

(71)Applicant : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

(22)Date of filing : 07.11.1987

(72)Inventor : SAKAMOTO MASASHI  
OKUDA HARUO  
TAKAHASHI HIDEO  
YAMADA EIJI

(30)Priority

Priority number : 61268084 Priority date : 11.11.1986 Priority country : JP

## (54) ACICULAR ELECTRICALLY CONDUCTIVE TITANIUM OXIDE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To remarkably decrease electric resistance of powder by adding a soln. of stannic chloride and a soln. of antimony chloride to an aq. suspension of high pure titanium oxide treated with acid and forming a coating layer on the surface of said titanium oxide.

CONSTITUTION: Impurity consisting of phosphorous compd. and compd. of  $\leq 3$  valency metal is removed from acicular titanium oxide having  $1W10\mu m$  length and  $\geq 3$  aspect ratio by treating said titanium oxide with acid and/or alkali. Thereby, the content of phosphorous compd. is made  $\leq 1wt. \%$  (calculated in term of  $P_2O_5$ ) and the content of the compd. of  $\leq 3$  valency metal is made  $\leq 0.2wt. \%$  (expressed in terms of oxide). The soln. of tin chloride and the soln. of antimony chloride are added to the aq. suspension of the high pure titanium oxide contg.  $\leq 3wt. \%$  impurity. Thus, the coating layer consisting of hydrate of tin oxide and antimony oxide is formed on the surface of said high pure titanium oxide. Then, the above-mentioned titanium oxide is separated and calcined.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]



[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office